

4. Воскобойников Ю.Е., Литасов В.А. Регуляризирующий алгоритм непараметрической идентификации при неточных исходных данных // Научный вестник НГТУ. – 2005. – № 2(20). – С. 33–45.
5. Исаев Ю.Н., Колчанова В.А., Хохлова Т.Е. Определение параметров двухполюсника при воздействии импульсного напряжения // Электричество. – 2003. – № 11. – С. 64–67.
6. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. – М.: Гардарики, 1999. – 638 с.

Поступила 18.07.2006 г.

УДК 541.16:182

ФОРМИРОВАНИЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТАХ ГОРЕНИЯ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СМЕСЕЙ С НАНОПОРОШКАМИ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Л.О. Толбанова, А.П. Ильин

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, г. Томск
E-mail: nanolab@hvd.tpu.ru

Изучены характеристики и фазовый состав промежуточных продуктов синтеза сжиганием в воздухе смесей нанопорошков алюминия с молибденом и вольфрамом. Установлено, что в определенных условиях при горении стабилизируются двухуровневые нитевидные кристаллы, предложен механизм их формирования. Получены компактные образцы композиционных материалов на основе нитридосодержащих керамических порошков, упрочненные нитевидными кристаллами и тугоплавкими металлами.

Введение

Повышение прочностных характеристик керамических и композиционных материалов является актуальной проблемой [1]. Ее решение осуществляется по различным направлениям, одним из которых является введение в исходную шихту нитевидных кристаллов, повышающих стойкость к растрескиванию керамики. Наиболее значительные результаты достигнуты при использовании нитевидных кристаллов, относящихся к наноматериалам по одному из параметров – их толщина не должна превышать 100 нм [2]. Интерес представляют нитевидные кристаллы нитрида алюминия: кроме прочностных характеристик композиционных материалов они повышают теплопроводность и улучшают электроизоляционные свойства [3].

Одним из методов синтеза тугоплавких керамических материалов является синтез сжиганием [4, 5]. Он не требует существенных энергозатрат как известные промышленные методы. Синтез сжиганием не требует также сложной аппаратуры и ограничений по объему производимых керамических материалов. Процесс синтеза инициируется локальным нагревом шихты и затем протекает самопроизвольно в режиме теплового взрыва. Недавно установленное явление связывания азота воздуха при горении порошкообразных металлов [6] открывает широкие возможности синтеза керамических нитридосодержащих материалов для промышленного производства. При горении нанопорошка (НП) алюминия наблюдаются две стадии, различающиеся по температуре: низкотемпературная (1000...1200 °С) и высокотемпературная (2200...2400 °С), сопровождающаяся относительно небольшими колебаниями температуры (в

пределах 200 °С). Согласно ранее предложенному объяснению [7] резкие снижения температуры связаны с образованием в газовой фазе нитрида алюминия с поглощением теплоты. По-видимому, уменьшение температуры связано со снижением скорости взаимодействия алюминия с кислородом и с повышением скорости взаимодействия алюминия с азотом и т. д. Образующиеся фазы нитридов алюминия представляют нитевидные кристаллы толщиной 1...2 мкм и длиной до 40 мкм. Применение НП позволяет получать керамические материалы с более высоким выходом нитридов и более высокой дисперсностью.

Целью данной работы являлось определение условий синтеза нитевидных кристаллов в составе промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков молибдена и вольфрама с нанопорошком алюминия.

Методика получения нанопорошков

В качестве объекта исследования использовались НП Al, W и Mo, полученные с помощью электрического взрыва проводников в аргоне. НП были получены на опытно-промышленной установке УДП-4Г НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета.

Взрываемая проволока с помощью механизма подачи – 3 непрерывно движется во взрывную камеру – 9. В это время происходит зарядка емкостного накопителя – 2 от источника питания – 1. При достижении проволокой пробивного зазора происходит взрыв отрезка проволоки – 4. Образующийся аэрозоль с помощью вентилятора – 8 поступает в накопитель – 7, где НП отделяется от аргона. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, ре-

гулируется с помощью коммутатора – 6. Частота взрывов составляет около 1 Гц. Производительность установки для Al составляет 50 г/ч, а для W – 300 г/ч. Для других металлов производительность установки УДП-4Г лежит в пределах 50...300 г/ч.

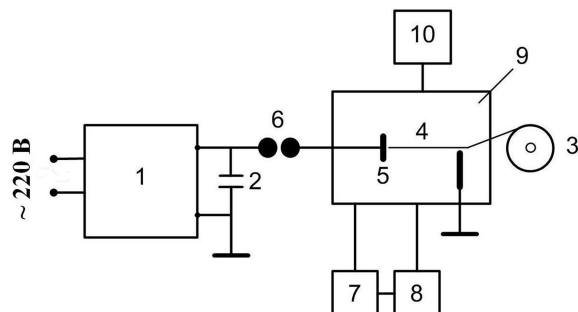


Рис. 1. Схема электровзрывной установки УДП-4Г: 1) источник питания; 2) накопитель энергии; 3) механизм подачи проволоки; 4) взрываемый отрезок проволоки; 5) высоковольтный электрод; 6) коммутатор; 7) накопитель нанопорошка; 8) вентилятор; 9) камера; 10) система вакуумирования и подачи газа

В табл. 1 приведены следующие электрические параметры получения НП: зарядное напряжение емкостного накопителя энергии U_0 ; емкость накопителя энергии C ; индуктивность разрядного контура установки L ; длина взрываемого проводника l ; диаметр взрываемого проводника d ; давление аргона во взрывной камере P ; удельная энергия, введенная в проводник, отнесенная к энергии сублимации металла W/W_s ; удельная энергия дуговой стадии разряда, отнесенная к энергии сублимации металла W_d/W_s .

Таблица 1. Условия электрического взрыва и дисперсность нанопорошков

Металл	U_0 , кВ	C , мкФ	L , мкГн	l , мм	d , мм	P , Па	W/W_s	W_d/W_s
W	13,7	2,250	0,04	60	0,200	$1,5 \cdot 10^5$	0,45	0,78
Mo	12,4	2,250	0,04	60	0,200	$1,5 \cdot 10^5$	0,61	0,61
Al	24,0	2,018	0,04	80	0,350	$1,5 \cdot 10^5$	1,45	0,38

Методики исследований

Микроструктура исходных нанопорошков была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6500 F фирмы «Jeol», Япония. Смеси электровзрывных НП для эксперимента бы-

ли приготовлены методом сухого смешения, точность содержания компонентов составляла $\pm 1,5\%$. Подготовленные образцы подвергали дифференциально-термическому анализу (ДТА) и определяли параметры химической активности исследуемых НП и их смесей [8]: температуру начала окисления $T_{н.о.}$, степень окисленности α , %, максимальную скорость окисления V_{max} , мас. %/с и удельный тепловой эффект. ДТА проводили по стандартной методике [9] (режим линейного нагрева, атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 град/мин). Вольфрам-содержащие образцы были исследованы с помощью дериватографа Q-1500. Для данных образцов был определен относительный удельный тепловой эффект $\Delta H/\Delta m$, отн. ед. Молибденсодержащие образцы были исследованы с помощью термоанализатора SDT Q 600 Научно-аналитического центра Томского политехнического университета. Данное оборудование позволяет определить абсолютный удельный тепловой эффект ΔH , Дж/г. Для определения фазового состава промежуточных продуктов горения их подвергали рентгенофазовому анализу (РФА) (ДРОН-3М). Присутствующие фазы были определены с помощью картотеки JCPDS-ICDD. Микроструктура полученных спеков была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol», Япония. Для получения компактных керамических нитридоносителей использовали метод горячего изостатического прессования (среда – азот, температура – 1600 °С, давление прессования – 460 кПа, время спекания при максимальной температуре – 20 мин). Измерение микротвердости полученных образцов проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3.

Характеристики исходных нанопорошков

На рис. 2 представлены микрофотографии НП Al, W и Mo. НП Al состоит из частиц диаметром 100 нм, но присутствуют и частицы большего диаметра – порядка 200 нм. Вместе с тем присутствует много частиц и меньшего диаметра – 50...60 нм. Форма частиц близка к сферической, имеются отдельные агломераты частиц, которые частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) равна ~ 12 м²/г. НП W состоит из сферических частиц (диаметр 100 нм) и характеризуются площадью

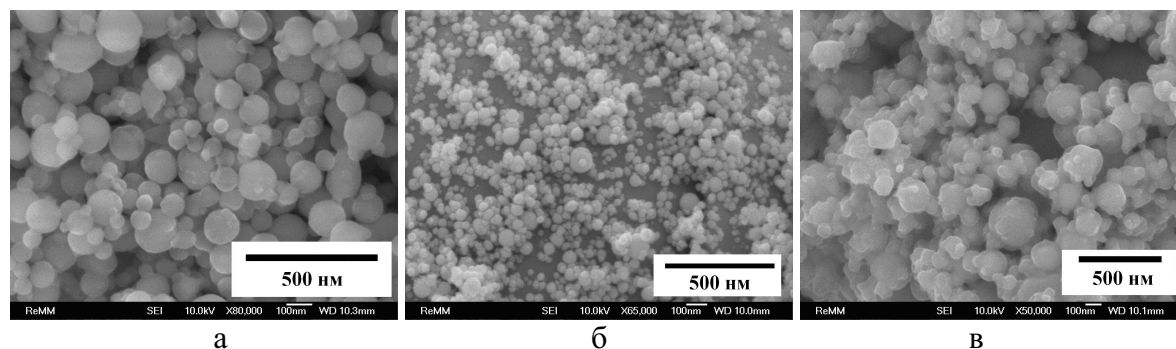


Рис. 2. Микрофотографии исходных НП: а) Al, б) W, в) Mo

удельной поверхности, равной $3,2 \text{ м}^2/\text{г}$. В отличие от НП Al и W НП Мо состоит из частиц неправильной формы, которые образовались путем спекания более мелких частиц. Фрагменты спеков имеют размер от 50 до 400 нм. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляет $5,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты экспериментов и обсуждение

Результаты ДТА показали, что при нагревании в воздухе окисление НП протекает сначала относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим горения. Состав и параметры химической активности исследуемых смесей приведен в табл. 2, 3.

Таблица 2. Состав исследуемых смесей НП Al и W и параметры их химической активности

Состав образца, мас. %		$T_{\text{н.о.г.}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\text{max}}, \text{мас. \%}/\text{с}$	$\Delta H/\Delta m, \text{отн. ед.}$
Al	W				
100	0	400	45,9	0,10	2,5
90,9	9,1	380	50,3	0,10	2,9
83,3	16,7	380	58,5	0,41	3,5
71,4	28,6	380	56,2	0,05	3,3
62,5	37,5	380	53,0	0,04	3,2
55,6	44,4	380	46,8	0,04	2,9
0	100	320	24,1	0,03	1,6

Из табл. 2 следует, что смеси НП начинают окисляться при $380 ^\circ\text{C}$. Данная температура является промежуточной между температурами начала окисления НП Al и W без добавок. В зависимости от соотношения Al – W, величины параметров химической активности проходят через максимум, который соответствует образцу, содержащему 16,7 мас. % НП W. С повышением содержания добавки НП W в смеси после достижения максимума параметров химической активности они заметно уменьшались, приближаясь к параметрам химической активности НП W.

Для смеси НП W и Al, содержащей 16,7 мас. % НП W, три параметра химической активности из четырех в несколько раз выше, чем для других составов. Этот эффект можно объяснить наличием супераддитивности – оптимальными условиями для процесса горения (синергетический эффект).

Таблица 3. Состав исследуемых смесей НП Al и Мо и параметры их химической активности

Состав образца, мас. %		$T_{\text{н.о.г.}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\text{max}}, \text{мас. \%}/\text{с}$	$\Delta H, \text{Дж}/\text{г}$
Al	Mo				
100	0	450	63,8	0,130	4995
90,9	9,1	400	52,5	0,130	4265
83,3	16,7	380	42,8	0,080	4612
71,4	28,6	370	20,3	0,020	4020
62,5	37,5	360	50,7	0,012	3775
55,6	44,4	355	50,1	0,010	3827
20	80	350	42,4	0,010	2938
0	100	350	42,3	0,007	3299

Из табл. 3 следует, что добавка НП Мо приводит к монотонному уменьшению температуры начала окисления смесей: от $450 ^\circ\text{C}$ для НП Al без добавок до $350 ^\circ\text{C}$ для НП Мо без добавок. Остальные параметры химической активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления уменьшалась с увеличением содержания НП Мо. При нагревании до $1200 ^\circ\text{C}$ степень окисленности смесей НП ниже, чем НП Al без добавок и проходит через минимум (20,3 %) для образца, содержащего 28,6 мас. % НП Мо. Что касается величины удельного теплового эффекта, то для смесей он меньше, чем для НП Al без добавок: в целом удельный тепловой эффект с увеличением добавки НП Мо уменьшается.

Для изучения промежуточных продуктов горения исследуемых смесей их зажигали на воздухе. Процесс горения останавливали раздавливанием горячей смеси между двумя массивными металлическими пластинами, таким образом обеспечивая теплоотвод и прекращение доступа воздуха. Полученные спекы дезагрегировали и просеивали через сито с размером отверстий 63 мкм. Согласно РФА (рис. 3) в состав промежуточных продуктов горения исследуемых смесей входят: нитрид алюминия гексагональной кристаллической фазы, кубический оксинитрид алюминия альфа-оксид алюминия, шпинель и недогоревшие металлы.

Согласно результатам электронной микроскопии при горении исследуемых смесей в воздухе в промежуточных продуктах стабилизируются двухуровневые нитевидные кристаллы: на кристаллы толщиной 0,1...0,5 мкм в перпендикулярном направлении осаждены кристаллы меньшей толщи-

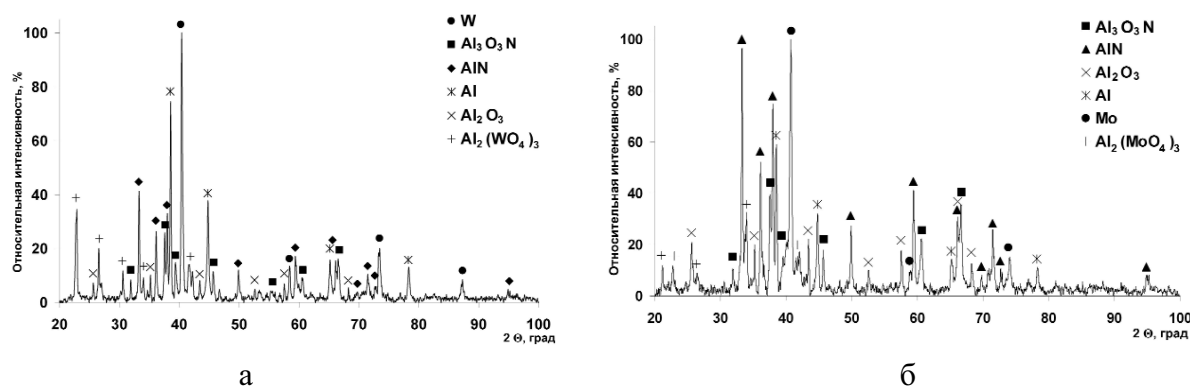


Рис. 3. Рентгенограммы промежуточных продуктов горения смесей НП Al с НП а) W (16,7 мас. %); б) Мо (28,6 мас. %)

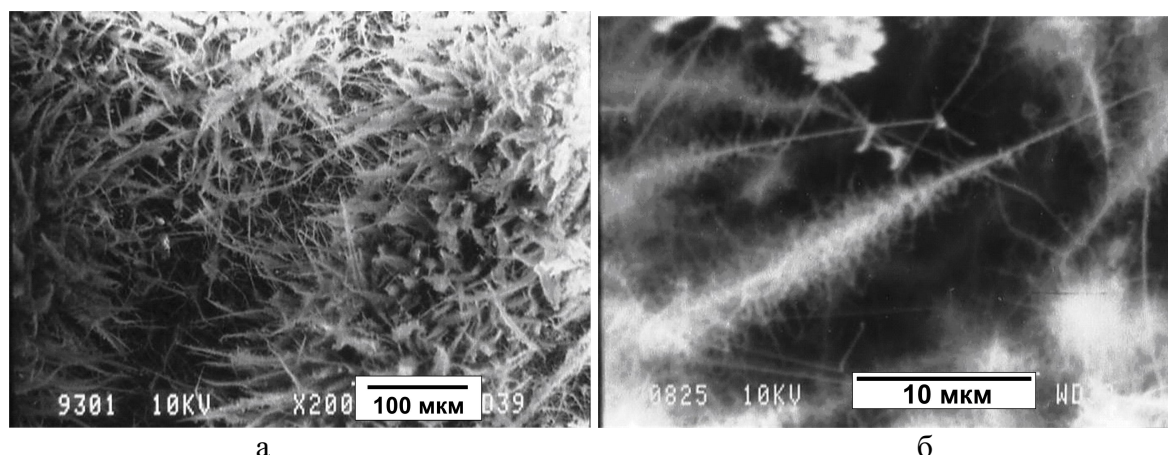
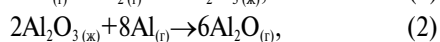
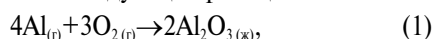


Рис. 4. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смесей НП Al с НП а) W (16,7 мас. %); б) Mo (28,6 мас. %)

ны — менее 0,1 мкм (рис. 4). Вероятно, что такая иерархическая структура образовалась в течение двух высокотемпературных циклов: повышения температуры и конденсации кристаллов большей толщины, а нагрев до меньшей температуры с конденсацией нитрида алюминия из газовой фазы приводит к образованию более тонких, но менее устойчивых к нагреву нитевидных кристаллов.

При высоких температурах (более 2000 °С) возможно протекание следующих реакций:



Согласно термодинамическим расчетам [7] реакция (1) является экзотермической, а реакция (3) — сильно эндотермической. Реакция (2) протекает со слабым тепловым эффектом, поэтому результатом реакции (1–3) является охлаждение конечных продуктов, получающихся по реакции (3), то есть газообразного нитрида алюминия. Охлаждение приводит к конденсации AlN в виде нитевидных кристаллов.

Измельченные промежуточные продукты горения смесей, содержащие двухуровневые нитевидные кристаллы, подвергали горячему изостатическому прессованию, диаметр полученных образцов — 14 мм, толщина — 5 мм. Кажущаяся плотность спрессованных образцов составляла ~3 г/см³. После шлифовки и полировки упрочненных нитевидными кристаллами

образцов была измерена их микротвердость: для вольфрамсодержащего образца — 12914 МПа, а для молибденсодержащего — 11300 МПа.

Выводы

1. Определены составы смесей нанопорошков и условия синтеза сжиганием нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения. Установлено, что при горении в воздухе смеси нанопорошков алюминия и вольфрама (16,7±0,25 мас. %) в промежуточных продуктах стабилизируются двухуровневые нитевидные кристаллы: на нити большей толщины в перпендикулярном направлении осажены более мелкие кристаллы.
2. Предложен механизм формирования нитевидных кристаллов нитридов алюминия при горении нанопорошков алюминия в условиях высоких температур. Стабилизация нитридов алюминия происходит при протекании эндотермической реакции взаимодействия субоксида алюминия с молекулярным азотом.
3. Получены компактные образцы композиционных материалов, упрочненные нитридсодержащими керамическими порошками, содержащими нитевидные кристаллы нитридов алюминия и тугоплавкие металлы: микротвердость вольфрамсодержащего образца составляла 12914 МПа, молибденсодержащего — 11300 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Актуальные проблемы прочности: сборник тезисов 45-й Международной конференции. — Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. — 188 с.
2. Хабас Т.А., Мельников А.Г., Ильин А.П. Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 14–19.
3. Самсонов Г.В. Нитриды. — Киев: Наукова думка, 1978. — 356 с.
4. Коидзуми М. Химия синтеза сжиганием / Под ред. М. Коидзуми. — М.: Мир, 1998. — 247 с.
5. Янагида Х. Тонкая техническая керамика / Пер. с япон. В.Я. Серебрякова, А.Н. Синецкой. Под ред. А.К. Карклита. — М.: Металлургия, 1986. — 276 с.
6. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. — 1990. — № 2. — С. 71–72.
7. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. — 154 с.
8. Il'in A.P., Gromov A.A., Yablunovskii G.V. Reactivity of Aluminium Powders // Combustion, Explosion and Shock Waves. — 2001. — V. 37. — № 4. — P. 418–422.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978. — 526 с.

Поступила 15.12.2006 г.